

# PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM



INTERNATIONALE ANMELDUNG VEROFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/12747

COBF 285/00, C99D 151/00 // (COBF  
285/00, 283/00, 220/12, 220/04)

A1

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

2. Mai 1996 (02.05.96)

(2) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04091

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Oktober 1995 (18.10.95)

(30) Prioritätsdaten:  
P 44 37 535.2 20. Oktober 1994 (20.10.94) DE

Veröffentlicht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungen ausser US): BASF  
LACKE UND FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT  
[DE/DE]: Glasstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, KR, US, europäisches Patent:  
[AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE].  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugestützten  
Frist: Veröffentlichung wird wiederum falls Änderungen  
eintreffen.

(72) Erfinder; und  
[DE/DE]: Kupferghen 13, D-48232 Emsdetten (DE);  
WEGNER, Egon [DE/DE]: Breite Gasse 39-41, D-48145  
Münster (DE); REUSMANN, Gerhard [DE/DE]: Main-  
hansstrasse 58, D-48147 Münster (DE); PETRI-HUBER,  
Cornelia [DE/DE]: Dorfleier 12, D-97034 Würzburg (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe, Kaiserwerthstrasse 74, D-40878  
Kattgen (DE).

(54) Title: POLYURETHANE-MODIFIED POLYACRYLATE

(54) Bezeichnung: POLYURETHANMODIFIZIERTES POLYACRYLAT

(57) Abstract

The invention pertains to a polyurethane-modified polyacrylate produced (I) by polymerization with the addition of (a1) an essentially carboxyl group-free acrylic acid ester or a mixture of acrylic acid esters, (a2) an ethylenically unsaturated monomer that carries at least one hydroxyl group per molecule and is essentially carboxyl group free or a mixture of such monomers and (a3) a carboxyl group-free, ethylenically unsaturated monomer different from (a1) and (a2) or a mixture of such monomers, to form a polyurethane solution that contains no copolymerizable double bonds; (II) by further polymerization and addition of (b1) at least one ethylenically unsaturated monomer carrying one carboxyl group per molecule or a mixture of such monomers and (b2) an essentially carboxyl group-free, ethylenically unsaturated monomer or a mixture of such monomers, after the monomers added in stage (I) have been almost completely reacted; and (III) by neutralization following the polymerization and dispersion in water.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein polyurethanmodifiziertes Polyacrylat, erhältlich (I) durch Polymerisation unter Zugabe (a1) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien Acrylurethanesters, (a2) eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und (a3) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, zu einer Polyurethanlösung, die keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält; (II) durch abschließende Weiterpolymerisation und Zugabe (b1) mindestens eines Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und (b2) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, nachdem die in Stufe (I) zugegebenen Monomeren nahezu vollständig umgesetzt worden sind, und (III) durch Neutralisation nach Beendigung der Polymerisation und Dispersion in Wasser.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbogen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichten.

AT	Österreich	GA	Ghana	MR	Mauritien
BE	Belgien	GB	Verengtes Königreich	MW	Malawi
BR	Brasilien	GE	Georgien	NE	Niger
BU	Bulgarien	GR	Griechenland	NI	Niederlande
CA	Canada	HN	Honduras	NL	Niederlande
CH	Schweiz	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
CL	Chile	IE	Irland	PT	Portugal
CM	Kamerun	IT	Italien	RO	Rumänien
CN	China	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CO	Kolumbien	KR	Korea	SD	Sudan
CZ	Tschechien	KG	Kirgisien	SE	Schweden
DE	Deutschland	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
DK	Dänemark	LA	Laos	SK	Slowakei
ES	Spanien	LV	Lettland	SN	Senegal
FI	Finnland	LT	Litauen	TD	Togo
FR	Frankreich	LU	Luxemburg	TG	Togo
		MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
		MG	Madagaskar	US	Verenigte Staaten von Amerika
		ML	Mali	UZ	Usbekistan
		MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein polyurethanmodifiziertes Polyacrylat, das sich zur Herstellung von wäßrigen, pigmentierten Lacken eignet.

Derartige Lacke eignen sich für die aus dem Stand der Technik bekannten Base-Clear-Coat-Verfahren, die vor allem in der Automobilindustrie zur Herstellung hochwertiger Decklackierungen, insbesondere Metallefektdeckierungen eingesetzt werden (vgl. EP-A-38127, EP-A-89497 und DE-OS-3828124). Bei diesen Verfahren werden im überwiegenden Maße Basislacke eingesetzt, die als Verdünnungs- und/oder Lösemittel ausschließlich organische Lösemittel enthalten.

Seit einigen Jahren werden daher in der Lackindustrie wäßrige Basislacke entwickelt, die sich für Base-Coat/Clear-Coat-Verfahren eignen. Ein wesentliches Merkmal dieser Base-Code/Clear-Code-Verfahren besteht darin, daß der transparente Decklack auf die noch nicht eingebrannte Basissschicht lackiert wird und erst danach Basissschicht und Decklack gemeinsam eingebrannt werden (Naß-in-Naß-Verfahren).

Für diese Verfahrensweise geeignete Lacke sind u.a. in der DE-OS-4009856 beschrieben. Dort werden spezielle wasserverdünbare Polyacrylharze für die Lacke eingesetzt.

Für Naß-in-Naß-Verfahren geeignete Basislacke werden darüber hinaus in der Deutschen Offenlegungsschrift 4010176 beschrieben. Diese enthalten als Bindemittel ein Polymer, das erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel oder einem Gemisch organischer Lösemittel ethylenisch ungesättigte Monomere und Polyurethanharze umgesetzt werden. Wesentlich bei diesem Verfahren ist der Einsatz von polymerisierbaren Doppelbindungen bei der Herstellung des Polyurethanharzes.

Die bisherige Praxis hat ergeben, daß die nach dem Naß-in-Naß-Verfahren aufgetragenen Lacke noch keine ausreichende Stabilität bei der Lagerung aufweisen. Dies gilt insbesondere, wenn unter praxisrelevanten erhöhten Temperaturen gelagert wird.

Die vorliegende Erfindung hat sich demgemäß die Aufgabe gestellt, ein polyurethanmodifiziertes Polyacrylat zur Verfügung zu stellen, das sich für die Herstellung von wäßrigen Basislacken eignet und bei diesen eine erhöhte Lagerstabilität bewirkt.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das polyurethanmodifizierte Polyacrylat erhältlich ist

I. durch Polymerisation unter Zugabe

a1) eines im wesentlichen carboxygruppenfreien Acrylsäureesters oder eines Gemisches von Acrylsäureestern,

a2) eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxygruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxygruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

a3) eines im wesentlichen carboxygruppenfreien von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einer Polyurethanlösung, die keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält.

II. durch anschließende Weiterpolymerisation und Zugabe

b1) mindestens eines eine Carboxygruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

b2) eines im wesentlichen carboxygruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

nachdem die in Stufe I zugegebenen Monomeren nahezu vollständig umgesetzt worden sind, und

III. durch Neutralisation nach Beendigung der Polymerisation und Dispergierung in Wasser.

Die Gewichtsanteile von (a1) liegen bei 40 - 90, vorzugsweise 40 - 80 Gew.-%, von (a2) bei 0 - 45, vorzugsweise 4 - 34 Gew.-%, von (a3) bei 0 - 40, vorzugsweise 10 - 30 Gew.-%, von (b1) bei 2,5 - 15, vorzugsweise 3 - 7 Gew.-% und von (b2) bei 0 - 60, vorzugsweise 0-28 Gew.-%.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Erfindungsgemäß wird das Polyurethan, das keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält, in einem organischen Lösungsmittel oder einem Lösemittelgemisch gelöst. Die Polymerisation gem. Stufe II wird vorzugsweise erst dann durchgeführt, wenn mindestens 80 % der in Stufe I zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserundurchbaren Polyacrylatharze ermöglichen die Formulierung von Basislacken, die - insbesondere im Vergleich zu bekannten polyacrylatharzhaltigen Basislacken - eine verbesserte Lagerstabilität aufweisen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbare, im wesentlichen carboxygruppenfreie Ester der (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat und cyclohexylmethacrylsäureester, wie z.B. Cyclohexyl(meth)acrylat genannt. Bevorzugt werden Gemische aus Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten als (a1)-Komponente eingesetzt, die zu mindestens 25 Gew.-% aus n-Butyl- und/oder t-Butylacrylat und/oder n-Butyl- und/oder t-Butylmethacrylat bestehen.

Als Komponente (a2) können alle mit (a1), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomere, die mindestens eine Hydroxygruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen carboxygruppenfrei sind, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenglykol erhalten werden. Als Komponente (a2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatomen enthält, Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern bzw.  $\epsilon$ -Caprolactonmodifizierten Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten

## ERSATZBLATT (REGEL 26)

Säuren wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch eingesetzt werden.

Als Komponente (a3) können alle mit (a1), (a2), (b1) und (b2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxygruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a3) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyacrylatharze werden hergestellt, indem in Stufe (I) die Komponente (a1) gegebenenfalls zusammen mit (a2) und ggf. zusammen mit (a3) und in Gegenwart eines Polyurethans, das keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält, in einem organischen Lösungsmittel oder Lösemittelgemisch polymerisiert wird. Das Polyurethanharz wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

- a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen
- b) ein Polyisocyanat oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten
- c) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
- d) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls
- e) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

Das Polyurethanharz soll ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 700 bis 30.000, vorzugsweise 500 bis 15000 haben. Es ist bevorzugt, daß das Polyurethanharz eine Säurezahl von 0 bis 2,0 aufweist. Das Molekulargewicht der Polyurethanharze kann - wie dem Fachmann bekannt - insbesondere durch das Mengenverhältnis und die Funktionalität der eingesetzten Ausgangsverbindungen (a) bis (f) gesteuert werden.

## ERSATZBLATT (REGEL 26)

Die Polyurethanharze können sowohl in Substanz als auch in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden. Die Polyurethanharze können durch gleichzeitige Umsetzung aller Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In vielen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, die Polyurethanharze stufenweise herzustellen. So ist es zum Beispiel möglich, ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann weiter umgesetzt wird. Weiter ist es möglich, aus den Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und (e) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann mit der Komponente (f) zu höhermolekularen Polyurethanen umgesetzt werden kann. In den Fällen, in denen als Komponente (d) eine Verbindung eingesetzt wird, die nur eine gegenüber isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, kann in einer ersten Stufe aus (c) und (d) ein isocyanatgruppenhaltiges Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann.

Die Umsetzung der Komponenten (a) bis (f) wird zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren, wie z.B. Dibutylzinnlaurat, Dibutylzinmaleat, tertiäre Amine usw., durchgeführt.

Die einzusetzenden Mengen an Komponente (a), (b), (c), (d), (e) und (f) ergeben sich aus dem anzustrebenden zahlenmäßigen Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl.

Als Komponente (b) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolymere, die keine polymerisierbaren Doppelbindungen enthalten, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiol, mit einem zahlenmäßigen Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiol sind z.B. Polyetherdiol der allgemeinen Formel  $H-(O-(CHR^1)_n-OH)$ , wobei  $R^1 = \text{Wasserstoff}$  oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist,  $n = 2$  bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und  $m = 2$  bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiol wie Poly(oxyäthylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiol sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polyester in Wasser anqueilen. Die bevorzugten Polyetherdiol sind Poly(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich  $M_n$  von 400 bis 3000.

Polyesterdiol werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydride mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycar-

ERSATZBLATT (REGEL 26)

bonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolymere herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonensäure mit einer höheren Vernetzung als 2 eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diol können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diol sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diol bestehen beispielsweise aus Alkylen glykolen, wie Ethylen glykol, Propylen glykol, Butylen glykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentyl glykol und anderen Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 44, bevorzugt 4 bis 36 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise: Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelaensäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorophtalondicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimensierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.

Es können auch Polyesterdiol eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entsprechenden Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel  $(-CO-(CHR^2)_n-CH_2O-)$  aus. Hierbei ist  $n$  bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent  $R^2 = \text{Wasserstoff}$ , ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecanensäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiol wird das unsubstituierte  $\epsilon$ -Caprolacton, bei dem  $n$  den Wert 4 hat und alle  $R^2$ -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylen glykol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gesteuert. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldiamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diol eignen sich auch Po-

ERSATZBLATT (REGEL 26)

ylactamide, die durch Reaktion von beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Als Komponente (c) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polysocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische Polysocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polysocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele für cycloaliphatische Polysocyanate sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie die Hydrungsprodukte der aromatischen Disocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Aliphatische Disocyanate sind, z.B. Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Penamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Als weiteres Beispiel für ein aliphatisches Disocyanat wird Tetramethylxylendiisocyanat genannt. Besonders bevorzugt werden als Disocyanate Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Tetramethylxylendiisocyanat genannt.

Die Komponente (c) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polysocyanate so zusammengesetzt sein, daß kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente (c) kann neben Disocyanaten auch einen Anteil an Polysocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B. Trisocyanate - enthalten.

Als Trisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Disocyanaten oder durch Reaktion von Disocyanaten mit polyfunktionalen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Bistet von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monosocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monosocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Als Veresterungskomponente können erfindungsgemäß polymere Fettsäuren eingesetzt werden. Diese können hergestellt werden, indem Fettsäuren, wie beispielsweise

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Linolen-, Linol- oder Ölsäure einzeln, im Gemisch oder im Gemisch mit gesättigten Fettsäuren polymerisiert werden. Es entsteht ein Gemisch, das je nach Reaktionsführung hauptsächlich dimere, aber auch monomere und trimere Moleküle sowie Nebenprodukte enthält. Üblicherweise wird destillativ getrennt. Handelsübliche polymere Fettsäuren enthalten i.a. mindestens 80 Gew.-% dimere Fettsäure, bis zu 20 Gew.-% trimere Fettsäuren und maximal 1 Gew.-% monomere Fettsäuren. Es ist bevorzugt, polymere Fettsäuren einzusetzen, die zu mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Fettsäuren und höchstens 2 Gew.-% trimeren Fettsäuren und höchstens Spuren monomere Fettsäuren besteht.

Polymere Fettsäuren enthalten sowohl cyclische als auch lineare aliphatische Molekülfragmente. Im Sinne der vorliegenden Erfindungen werden sie jedoch nicht als cycloaliphatische, sondern als lineare aliphatische Polycarbonsäuren angesehen.

Die Einführung von zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen (d) in die Polyurethanmoleküle, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten. Die Menge an einzusetzender Komponente (d) kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

Als Komponente (d) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxygruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponente (d) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxygruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkyloligruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für die Komponente (d) sind Dihydroxypropionsäure, Dihydrobenzesteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die  $\alpha,\alpha$ -Dimethylalkansäuren oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylollessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise  $\alpha,\beta$ -Diaminoval-

ERSATZBLATT (REGEL 26)

niansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylsulfonsäure.

Mit Hilfe der Komponente (e) können Poly(oxyalkylen)-gruppen als nichtionische stabilisierende Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Als Komponente (e) können beispielsweise eingesetzt werden Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel  $\text{R}^n\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_n\text{H}$  in der  $\text{R}^n$  für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^n$  für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $n$  für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht.

Der Einsatz der Komponente (f) führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanharze. Als Komponente (f) können beispielsweise Polycyle mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Tri-methylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxyphosphorsäure-neopentylglykolester, hydroxyethylfles oder hydroxypropylfles Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden. Die Polycyle werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponente (a) und (f) eingesetzt.

Als Komponente (f) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkyl-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktiven Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylen-diamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isopropylendiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylendianolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

## ERSATZBLATT (REGEL 26)

Es können auch Polyamine als Komponente (f) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mivverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylendiamin, Triethylendiamin, Dipropylendiamin und Dibutylendiamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen.

Als organische Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren können die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen und für die Herstellung von wäßrigen Dispersionen geeigneten Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt werden. Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, 3-Methyl-3-methoxybutanol und Propylenglykol genannt. Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. Benzoylperoxid, Azobisisobutyronitril, t-Butylperethylnhexanoat und t-Butylperbenzoat genannt. Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 180° vorzugsweise 110 bis 160°C durchgeführt. Nachdem mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% der in Stufe (i) zugegebenen Monomere umgesetzt worden sind, werden in Stufe (ii)

- (b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
- (b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zugegeben und in Gegenwart des in Stufe (i) erhaltenen Reaktionsproduktes polymerisiert. In der Stufe II wird so lange polymerisiert, bis die in den Stufen (i) und (ii) zugegebenen Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind.

Als Komponente (b1) kann jedes mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a3) und (b2) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b2) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoff-

## ERSATZBLATT (REGEL 26)

atomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethansäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt. Als Komponente (b1) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester eingesetzt werden.

Als Komponente (b2) kann jedes mit (a1), (a2), (a3) und (b1) copolymerisierbare einhyalisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b2) können alle bei der Beschreibung der Komponenten (a1), (a2) und (a3) aufgezählten Monomere eingesetzt werden.

Die Komponenten (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vorzugsweise 60 bis 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von -40°C bis +60°C, vorzugsweise -20°C bis +40°C, aufweist.

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Polyacrylatharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2500 bis 20000 erhalten wird. Es ist bevorzugt, die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren zu beginnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, zu beenden. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel etwa 1 1/2 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig" umgesetzt soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomergehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Nach Beendigung der Polymerisation wird das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert.

Zur Neutralisation können sowohl organische Basen als auch anorganische Basen verwendet werden. Vorzugsweise werden primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie z.B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Morpholin, Piperidin und Triethanolamin verwendet. Besonders bevorzugt werden terti-

## ERSATZBLATT (REGEL 26)

äre Amine als Neutralisationsmittel eingesetzt, insbesondere Dimethylethanolamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin.

Die Neutralisationsreaktion wird im allgemeinen durch Mischen der neutralisierenden Base mit dem Polyacrylatharz durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise soviel Base eingesetzt, daß das Polyacrylatharz einen pH-Wert von 7 - 8,5, vorzugsweise 7,2 bis 7,8 aufweist.

Anschließend wird das partiell oder vollständig neutralisierte Polyacrylatharz durch Zugabe von Wasser dispergiert. Dabei entsteht eine wäßrige Polyacrylatharzdispersion. Gegebenenfalls kann ein Teil oder das gesamte organische Lösemittel abdestilliert werden.

Die erfindungsgemäßen Polyacrylatharzdispersionen enthalten Polyacrylatharzteilen, deren mittleren Teilchengröße vorzugsweise zwischen 60 und 300 nm liegt (Meßmethode: Laserlichtstreuung, Meßgerät: Malvern Autosizer 2C).

Mit den oben beschriebenen Polyacrylatharzen als Bindemittel können erfindungsgemäße wäßrige Basislacke hergestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, die Polyacrylatharze mit mindestens einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder mindestens einem wasserverdünnbaren Aminoplastharz als Bindemittel zu kombinieren. Bei Basislacken, die nur nichtmetallische Pigmente bzw. Mischungen aus nichtmetallischen Pigmenten und keine Metallpigmente enthalten, wird vorzugsweise eine Mischung eingesetzt aus

(A) 10 bis 95, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polyacrylatharzes,

(B) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eines Aminoplastharzes,

(C) 0 bis 85, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes.

Die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (C) beträgt stets 100 Gew.-%.

Als wasserverdünnbare Polyesterharze werden vorzugsweise solche eingesetzt, die in der DE-OS 4009858 beschrieben sind.

## ERSATZBLATT (REGEL 26)

13

Neben den oben beschriebenen Bindemitteln können die erfindungsgemäßen Basislacke noch weitere wasserverdünnbare Kunstharze, die zum Anreiben der Pigmente und/oder als rheologiesteuende Additive dienen, enthalten. Als Beispiele für solche Kunstharze werden genannt: Polyether, wie z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 1200, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder carboxylgruppenenthaltige Polyacrylate.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch vernetzte Polymikrokolloiden, wie sie z.B. in der EP-A-38 127 offenbart sind, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch anorganische Rheologiesteuerungsmittel, wie z.B. Schichtsilikate enthalten.

Als Pigmente können die erfindungsgemäßen Basislacke farbbegebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw. und/oder farbbegebende Pigmente auf organischer Basis und/oder übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelmetallbronzen ...) und/oder nicht-metallische Effektpigmente (z.B. Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die erfindungsgemäßen Basislacke enthalten vorzugsweise Metallpigmente und/oder Effektpigmente. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen.

Die erfindungsgemäßen Basislacke weisen bei Spritzviskosität im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Basislacke. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unfarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können zusätzlich übliche organische Lösemittel enthalten. Deren Anteil wird möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

14

Die erfindungsgemäßen Basislacke werden im allgemeinen auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 9,0 eingestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen, wie z.B. Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methylmorpholin eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise bei der Serienlackierung eingesetzt.

Als transparente Decklacke können Lacke auf Basis organischer Lösemittel, wasserverdünnbare Lacke und auch Pulverlacke eingesetzt werden. Die Lacke können als unpigmentierte Klarlacke oder als transparent pigmentierte Lacke eingesetzt werden.

Mit den erfindungsgemäßen Basislacken können auch ohne Überlackierung mit einem transparenten Decklack qualitativ hochwertige Lackierungen hergestellt werden. Auf diese Weise werden einschichtige Lackierungen erhalten, die sich durch einen besonders hohen Glanz auszeichnen.

Die Erfindungsgemäßen Lacke können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

ERSATZBLATT (REGEL 26)



### A Herstellung einer wäßrigen Polyesterharzlösung

In einen Reaktor mit Rührer, Thermometer und Füllkopfkolonne werden 720 Gew.-% Teile Neopentylglykol, 768 Gew.-% Teile Hexandiol, 462 Gew.-% Teile Hexahydrophthaläureanhydrid und 1710 Gew.-% Teile einer polymeren Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.-%, Tinnerengehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomerengehalt höchstens Spuren) eingevoßen und zum Schmelzen gebracht. Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es wird bei maximal 220°C so lange verestet bis eine Säurezahl von 9 erreicht ist. Nach dem Abkühlen auf 160°C werden 768 Gew.-% Teile Trimethylsilureanhydrid zugegeben und weiter verestet bis eine Säurezahl von 32 erreicht ist. Dann wird auf 120°C abgekühlt und mit 1392 Gew.-% Teilen Butylglykol angelöst. Nach dem Abkühlen auf 90°C werden langsam 158 Gew.-% Teile Dimethylethanolamin und anschließend 1150 Gew.-% Teile deionisiertes Wasser eingebracht. Diese Polyesteranlösung wird mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,6 und mit deionisiertem Wasser auf einen nichtflüchtigen Anteil von 60 Gew.-% eingestellt.

### B Herstellung einer wäßrigen Polyurethandispersion

716,6 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (zahlmittleres Molekulargewicht: 1410) aus 1,81 Mol einer polymeren Fettsäure (Dimeregehalt mindestens 98 Gew.-%, Tinnengehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomeregehalt höchstens Spuren), 0,82 Mol Isophthalsäure, 0,61 Mol Hexandiol und 0,61 Mol Neopentylglykol, 61 Gew.-Teile Dimethylpropionsäure, 10,6 Gew.-Teile Neopentylglykol, 365 Gew.-Teile Methylmethylethylketon und 308,3 Gew.-Teile *m*-TALXol werden in ein rührbares Reaktionsgefäß unter einer Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Gehalt von 1,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, fortgeführt. Dann werden 52,6 Gew.-Teile Trimethylpropan zugegeben und es wird bei 80°C gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Dann werden langsam 33 Gew.-Teile Trimethyltetraamin, 25 Gew.-Teile Butylglykol und anschließend 2153 Gew.-Teile deionisiertes Wasser eingebracht. Unter Vakuum wird das Methylmethylethylketon abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion, deren pH-

Wert mit Dimethylethanolamin auf 7,4 und deren nichtflüchtiger Anteil mit deionisiertem Wasser auf 31 Gew.-% eingestellt werden.

### C Herstellung einer acrylierten Polyurethandispersion

525,5 Gew.-% eines Kondensationsproduktes (zahleimittleres Molekulargewicht: 1423) aus 1 Mol einer polymeren Fettsäure (Dimereingehalt mindestens 98 Gew.-%, Timerengengehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomereingehalt höchstens Spuren), 1 Mol Isophtalsäure und 2,6 Mol Hexandiol, 28,9 Gew.-%-Teile Neopentylglykol, 9,0 Gew.-%-Teile Trimethylolmonomethyläther, 194 Gew.-%-Teile Isophorondisocyanat, 523,7 Gew.-%-Teile Methylisobutyron und 0,5 Gew.-%-Teile Dibutylzinddilaureat werden in ein rührtares Reaktionsgefäß unter einer Stickstoffatmosphäre auf 105°C erhitzt. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Gehalt von 1,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, fortgeführt. Dann werden 45 Gew.-%-Teile Trimethylolpropan zugegeben und es wird bei 105°C gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Zu dieser Lösung werden bei 105°C innerhalb von 3h eine Monomerenmischung bestehend aus 370 Gew.-%-Teile n-Butylacrylat, 370 Gew.-%-Teile Methylmethacrylat und 62,4 Gew.-%-Teile Acrylsäure und innerhalb von 3,5h eine Initiatorlösung bestehend aus 163,5 Gew.-%-Teile Methylisobutyron und 24 Gew.-%-Teile Peroxid t-Butylperoxyhexanoat zugesetzt. Der Monomerenzufluß und der Initiatorzufluß beginnen gleichzeitig. Ca. 3h nach Beendigung des Initiatorzuflusses (FK 70-72% Viskosität = 3,0 - 6,0 dPas für Probe/n-Methylpyrrolidon = 1:1) wird auf 95°C abgekühlt und 50 Gew.-%-Teile Dimethyltetraamin eingebracht. Anschließend wird mit 2390 Gew.-%-Teile deionisiertem Wasser verdünnt und das Methylisobutyron abdestilliert. Der pH-Wert wird mit Dimethyltetraamin auf 7,7 und der nichtflüchtige Anteil mit deionisiertem Wasser auf 40 Gew.-% eingestellt.

## D Herstellung des erfindungsgemäßen, polyurethanmodifizierten Polyacrylates

Herstellung der Polyurethanbindung:  
500 Gew.-%-Teile eines Kondensationsproduktes (zahlenmittleres Molekulargewicht: 1345) aus 1 Mol einer polymeren Fettsäure (Dimargenhalt mindestens 98 Gew.-%, Trimargenhalt höchstens 2 Gew.-%, Monomargenhalt höchstens Spuren), 1,5 Mol Isophthalsäure, 1,6 Mol Neopentylglykol und 1,7 Mol Hexandiol, 31,2 Gew.-%-Teile Neopentylglykol, 165 Gew.-%-Teile Methylmethyleton, 201,7 Gew.-%-Teile m-TMXD und 0,7 Gew.-%-Teile Dibutylzinnlaurat werden in ein rührbares Reaktionsgefäß unter einer

Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Gehalt von 1,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, fortgeführt. Dann werden 30 Gew.-Teile Diethanolamin zugegeben und bei 80°C gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Dann werden 466 Gew.-Teile Butylglykol eingebracht und das Methylmethacrylat im Vakuum abdestilliert. Die Polymeranlösung wird anschließend mit Butylglykol auf einen nichtflüchtigen Anteil von 60 Gew.-% eingestellt.

In einem Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerenzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Chelierung und Rückflüßkühler werden 28,44 Gew.-Teile Butylglykol und 24,24 Gew.-Teile von 0,9 Gew.-% Polyurethanlösung vorgelegt und auf 110 °C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 5,1 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 6,0 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min abgeschlossen ist.

Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (a1): 18,36 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 17,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 17,0 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat; (a2) 17,34 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und (a3) 12,75 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a3) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 5 h abgeschlossen ist.

Nachdem die t-Butylperethylhexanoatlösung vollständig zugegeben worden ist, wird die Polymerisationstemperatur noch 1 h auf 110 °C gehalten.

Dann wird eine Lösung von 1,17 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 3,5 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 1 h 30 min abgeschlossen ist. Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (b1) 5,85 Gew.-Teilen Acrylsäure und (b2): 4,65 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 2,94 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 5,90 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat, 1,25 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und 2,94 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (b1) und (b2) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 1 h abgeschlossen ist. Die Temperatur wird noch 1 h 30 min auf 110 °C gehalten. Die so erhaltene Harzlösung wird destillativ unter Vakuum auf 80 Gew.-% (Feststoffgehalt) aufkonzentriert und mit Dimethylethanolamin bei 80 °C innerhalb von ca. 30 min, bis zu einem Neutralisationsgrad von 80 % neutralisiert. Die Harzlösung wird auf 60 °C abgekühlt und die Heizung abgestellt. Anschließend wird langsam soviel Wasser zugegeben bis der Feststoffgehalt der Dispersion etwa 40 Gew.-% beträgt.

Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säurezahl 36,7 mg KOH/g, und einen pH-Wert von 7,6.

#### ERSATZBLATT (REGEL 26)

#### E Herstellung einer wäßrigen Polyacrylatdispersion

In einem Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerenzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Chelierung und Rückflüßkühler werden 32 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und auf 110 °C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 6,0 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 6,0 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min abgeschlossen ist.

Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (a1): 21,6 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 20,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 20,0 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat; (a2) 20,4 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und (a3) 15,0 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a3) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 5 h abgeschlossen ist.

Nachdem die t-Butylperethylhexanoatlösung vollständig zugegeben worden ist, wird die Polymerisationstemperatur noch 1 h auf 110 °C gehalten.

Dann wird eine Lösung von 1,17 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 3,5 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 1 h 30 min abgeschlossen ist. Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (b1) 5,85 Gew.-Teilen Acrylsäure und (b2): 4,65 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 2,94 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 5,90 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat, 1,25 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und 2,94 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (b1) und (b2) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 1 h abgeschlossen ist. Die Temperatur wird noch 1 h 30 min auf 110 °C gehalten. Die so erhaltene Harzlösung wird destillativ unter Vakuum auf 80 Gew.-% (Feststoffgehalt) aufkonzentriert und mit Dimethylethanolamin bei 80 °C innerhalb von ca. 30 min, bis zu einem Neutralisationsgrad von 80 % neutralisiert. Die Harzlösung wird auf 60 °C abgekühlt und die Heizung abgestellt. Anschließend wird langsam soviel Wasser zugegeben bis der Feststoffgehalt der Dispersion etwa 40 Gew.-% beträgt.

Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säurezahl 36,8 mg KOH/g und einen pH-Wert von 7,6.

#### ERSATZBLATT (REGEL 26)

I Herstellung eines wäßrigen Metall-Basislackes (Vergleichsbeispiel nach DE 40 09 858 A1)

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur [Laponite RD], 3%ig in Wasser) vorgelegt. Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und 7,7 Gew.-Teilen einer 70%igen Lösung eines handelsüblichen Melaminharzes in Isobutanol (Maprenal MF927) unter Rühren zugegeben. Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der Polyurethandispersion gemäß B, 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) und 4,8 Gew.-Teile der Polyacrylatdispersion gemäß E nacheinander unter Rühren zugegeben. Getrennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlämmung wie folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen chromatieren Aluminiumpaste (65%ig in Benzol/Solventnaphtha/Butylglykol, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlämmung werden anschließend 3,2 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyesterharzes gemäß A und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol (zahlmittleres Molekulargewicht 900) gegeben. Diese Aluminiumpigmentaufschlämmung wird in die oben beschriebene Mischung eingebracht. Danach werden noch 3,8 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von 7,7 - 8,0 eingestellt.

II Herstellung eines wäßrigen Metall-Basislackes (Vergleichsbeispiel nach DE 40 10 176)

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur [Laponite RD], 3%ig in Wasser) vorgelegt. Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und 7,7 Gew.-Teilen einer 70%igen Lösung eines handelsüblichen Melaminharzes in Isobutanol (Maprenal MF927) unter Rühren zugegeben. Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der Polyurethandispersion gemäß B, 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) und 4,8 Gew.-Teile der acylierten Polyurethandispersion gemäß C nacheinander unter Rühren zugegeben. Getrennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlämmung wie folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen chromatieren Aluminiumpaste (65%ig in Benzol/Solventnaphtha/Butylglykol, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlämmung werden anschließend 3,2 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyesterharzes gemäß A und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol (zahlmittleres Molekulargewicht: 900) gegeben. Diese Aluminiumpigmentaufschlämmung wird in die oben beschriebene Mischung eingebracht. Danach werden noch 3,8 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von 7,7 - 8,0 eingestellt.

III Herstellung eines erfindungsgemäßen wäßrigen Metall-Basislackes

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur [Laponite RD], 3%ig in Wasser) vorgelegt. Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und 7,7 Gew.-Teilen einer 70%igen Lösung eines handelsüblichen Melaminharzes in Isobutanol (Maprenal MF927) unter Rühren zugegeben. Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der Polyurethandispersion gemäß B, 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) und 4,8 Gew.-Teile der polyurethamodifizierten Polyacrylatdispersion gemäß D nacheinander unter Rühren zugegeben. Getrennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlämmung wie folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen chromatieren Aluminiumpaste (65%ig in Benzol/Solventnaphtha/Butylglykol, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlämmung werden anschließend 3,2 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyesterharzes gemäß A und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol (zahlmittleres Molekulargewicht: 900)

21

gegeben. Diese Aluminiumpigmentaufschlämmung wird in die oben beschriebene Mischung eingebracht. Danach werden noch 3,8 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von 7,7 - 8,0 eingestellt.

Die so hergestellten Basislacke wurden mittels folgender Messungen verglichen:

#### Anwendungen:

Beschreibung von Farbunterschieden durch Farbortbestimmung von Vortage- und Probe und Berechnung der Farbabstände mit ihren Anteilen, simultan für i.d.R. verschiedene Beleuchtungs/Beobachtungs-Geometrien zur Beurteilung von Farbunterschieden und Flop-Verhalten bei Metall- und anderen Effektlacken.

#### Verfahren:

Analog zum Verfahren bei Unlacken werden hier die Farbmazahlen und Farbdifferenzen für i.d.R. drei verschiedene Winkelkombinationen ermittelt. Die graphischen Darstellungen unterstützen die Beurteilung des Verhaltens von Vortage und Probe bei Änderung der Beleuchtungs/Beobachtungswinkel.

22

Messgröße	Beil./Beob.	Geom.	Messbereich	Schrittweite	Bandbreite
MMK 111	45°-20° / 0°	25° 45°	400-700nm	10 nm	5nm
DMC 26 m.	+/ 25° var./var.	70° var.	380-720nm	10nm	10nm

#### Auswertung:

Die Kennzahl MF-D wurde wie folgt ermittelt:

$$MF-D = 50 \cdot (L_{25} - L_{70}) : L_{70}$$

Bem.: Probengröße MMK 111 mind. 3 \* 5 cm  
DMC 26 3 \* 5 cm bis 8 \* 20 cm

Ref.: DIN 5033, DIN 6174

Versuch	I	II	III
MF-D (frisch)	73	71	74
MF-D	63	58	72
(4 Wo 40° C)			

Es zeigt sich, daß insbesondere bei erhöhter Temperatur die Lagerstabilität signifikant verbessert ist.

## Patentansprüche

1. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat, erhältlich
  1. durch Polymerisation unter Zugabe
    - a1) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien Acrylsäureesters oder eines Gemisches von Acrylsäureestern,
    - a2) eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
    - a3) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
- II. zu einer Polyurethanlösung, die keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält.
- II. durch anschließende Weiterpolymerisation und Zugabe
  - b1) mindestens eines eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
  - b2) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- III. nachdem die in Stufe I zugegebenen Monomeren nahezu vollständig umgesetzt worden sind, und
- III. durch Neutralisation nach Beendigung der Polymerisation und Dispersion in Wasser.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

2. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 1
 

dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (a1) 40 - 90 Gew.-%, (a2) 0 - 45 Gew.-%, (a3) 0 - 40 Gew.-%, (b1) 2,5 - 15 Gew.-% und (b2) 0 - 60 Gew.-% beträgt.
3. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 2
 

dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile der Komponenten (a1) 40 - 80 Gew.-%, (a2) 4 - 34 Gew.-%, (a3) 10 - 30 Gew.-%, (b1) 3 - 7 Gew.-% und (b2) 0 - 28 Gew.-% betragen.
4. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach einem der Ansprüche 1 - 3
 

dadurch gekennzeichnet, daß diese Summe der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) stets 100 % Gew.-% ergibt.
5. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach einem der Ansprüche 1 - 4
 

dadurch gekennzeichnet, daß (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Polyacrylat eine Hydroxylzahl von 0 - 200, eine Säurezahl von 20 - 100 und eine Glasübergangstemperatur von - 40 bis + 60°C aufweist.
6. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 5
 

dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahl zwischen 60 und 140, die Säurezahl zwischen 25 und 50 und die Glasübergangstemperatur zwischen - 20 und + 40°C liegt.
7. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach einem der Ansprüche 1 - 6
 

dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanlösung erhältlich ist durch Umsetzung von

  - a) eines Polyester- und/oder Polyetherpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder eines Gemisches solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen,
  - b) eines Polysocyanats oder eines Gemisches aus Polysocyanaten,
  - c) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen,
  - d) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine

ERSATZBLATT (REGEL 26)

25

- Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist, oder eines Gemisches aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls einer Hydroxy- und/oder Aminogruppen enthaltende organischen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600, oder eines Gemisches aus solchen Verbindungen.

8. Verfahren zur Herstellung eines polyurethanmodifizierten Polyacryls dadurch gekennzeichnet, daß

- A. eine Polyurethanlösung, die keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält, hergestellt wird,
- B. dieser Lösung
- a1) ein im wesentlichen carboxygruppenfreier Acrylsäureester oder ein Gemisch von Acrylsäureestern,
- a2) ein äthylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxygruppe pro Molekül trägt, und im wesentlichen carboxygruppenfrei ist oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
- a3) ein im wesentlichen carboxygruppenfreies von a1) und a2) verschiedenes äthylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren zugesetzt wird, und
- C. nachdem die in Stufe B. zugegebenen Monomeren nahezu vollständig umgesetzt worden sind, durch Zugabe
- b1) mindestens eines eine Carboxygruppe pro Molekül tragenden äthylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
- b2) eines im wesentlichen carboxygruppenfreien äthylenischen ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren weiterpolymerisiert wird, und
- D. nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylharz zumindest teilweise neutralisiert und im Wasser dispergiert wird.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

26

9. Verfahren nach Anspruch 8

dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan, das keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält, vor der Polymerisation zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9

dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile der zugesetzten Komponenten (a1) 40 - 90 Gew.-%, (a2) 0 - 45 Gew.-%, (a3) 0 - 40 Gew.-%, (b1) 2,5 - 15 Gew.-% und (b2) 0 - 60 Gew.-% betragen.

11. Verfahren nach Anspruch 10

dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponenten (a1) 40 - 80 Gew.-%, (a2) 4 - 34 Gew.-%, (a3) 10 - 30 Gew.-%, (b1) 3 - 7 Gew.-% und (b2) 0 - 28 Gew.-% beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 - 11

dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (b1) und (b2) stets 100 Gew.-% ergibt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 - 12

dadurch gekennzeichnet, daß (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Polyacrylharz eine Hydroxylzahl von 0 - 200, eine Säurezahl von 20 - 100 und eine Glasübergangstemperatur von - 40 bis + 60°C aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 13

dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahl 60 - 140, die Säurezahl 25 - 50, die Glasübergangstemperatur - 20 bis + 40°C beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 - 14

dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gem. Stufe C. durchgeführt wird, nachdem mindestens 80 Gew.-% der in den Stufen A. und B. zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind.

16. Verwendung des polyurethanmodifizierten Polyacryls nach einem der Ansprüche 1 - 7 zur Herstellung von wässrigen, pigmentierten Lacken.

ERSATZBLATT (REGEL 26)



